

0.1829 g Sbst.: 0.4671 g CO₂, 0.1081 g H₂O.
 C₂₃H₂₆N₂O₄. Ber. C 70.05, H 6.59.
 Gef. » 69.66, » 6.57.

Das Chlorhydrat der *des*-Iso-Base ist sehr leicht löslich in Wasser. Das Jodhydrat, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und bei 110—120° getrocknet, schmolz bei 151—152°.

des-*N*-Methyl-iso-bi-hydrohydrastinin addiert Jodmethyl äußerst schwer. Nach 5-stündigem Digerieren mit überschüssigem Jodmethyl auf dem Wasserbad zeigte die Base gar keine Veränderung. Die *des*-Isobase wurde daher mit überschüssigem Jodmethyl im Bombenrohr 3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt krystallisierte aus absolutem Alkohol in Nadeln und schmolz bei 189—190° unter Aufschäumen und Jodabscheidung. Das Jodmethylat spaltet beim Kochen mit Alkali kein Trimethylamin ab. Es ist in Säuren löslich und daraus durch Ammoniak fällbar.

des-*N*-Methyl-bi-hydrohydrastinin konnte nicht in krystallinischer Form, sondern nur als zähes Öl erhalten werden. Es addierte, im Gegensatz zu obigem, Jodmethyl sehr leicht. Das resultierende Jodmethylat zersetzte sich bei der Behandlung mit Alkali unter Abspaltung von Trimethylamin.

114. Alex. Orechoff und R. Konowaloff: Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen.

I. Mitteilung: Über die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus unsymmetrischen Carbinolchloriden.

[Aus dem Laborat. für techn. und theoret. Chemie der Univers. Genf.]
 (Eingegangen am 16. März 1912.)

Während die Erscheinungen der Addition von Atomen oder Radikalen an Doppelbindungen und Systeme von Doppelbindungen den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen bilden, ist der umgekehrte Vorgang, nämlich die Abspaltung von Wasser, Halogenwasserstoff u. a. aus gesättigten Molekülen, unter Entstehung einer Doppelbindung, bis jetzt noch nicht systematisch untersucht worden. Unter den sich auf diesem Gebiete aufdrängenden Fragen verdient besonders die nach der Richtung, in der sich die entstehende Doppelbindung bei der Abspaltung aus einem unsymmetrischen Molekül einstellt, ein allgemeineres Interesse, weil sie uns einen Aufschluß über die gegenseitige Beeinflussung verschiedener Atome des Moleküls zu verschaffen vermag.

Aus einem unsymmetrischen Alkohol $R \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot R'$ können durch Wasserabspaltung z. B. die beiden folgenden Verbindungen entstehen:



In welcher Richtung nun die Reaktion in Wirklichkeit verlaufen wird, darüber gibt uns die Strukturtheorie keinerlei Aufschluß.

Entsteht bei dieser Reaktion die Verbindung (1), so wird offenbar der Wasserstoff der einen Methylengruppe durch das benachbarte Radikal R stärker aufgelockert als der des anderen Methylens durch das Radikal R' . Entstehen beide Verbindungen neben einander, so wird uns deren Mengenverhältnis ein Maß für die relative Stärke des von den Radikalen R und R' ausgeübten, auflockernden Einflusses liefern.

Die Frage, in welcher Richtung sich die Doppelbindung bei der Jodwasserstoff-Abspaltung aus einem unsymmetrischen Jodid einstellen wird, wurde zuerst von Markownikoff¹⁾ diskutiert, der die empirische Regel aufstellte, nach welcher das Jod mit dem Wasserstoff des am meisten hydrogenisierten Kohlenstoffatoms austrete. Kurze Zeit darauf wies aber Saytzeff²⁾ nach, daß die Markownikoffsche Regel gerade umzukehren ist, und daß bei der obigen Abspaltung der Wasserstoff von dem am wenigsten hydrogenisierten Kohlenstoffatom her stammt. Später ist der Gegenstand auch von Michael³⁾ diskutiert worden. Es ist hier nicht der Ort, die diesbezüglichen Spekulationen des letzteren Forschers zu besprechen; es sei nur darauf hingewiesen, daß das zurzeit bekannte Tatsachenmaterial zur Ableitung irgend welcher Gesetzmäßigkeiten vollständig unzureichend ist⁴⁾, was den einen von uns veranlaßt hat, eine Reihe systematischer Untersuchungen in dieser Richtung anzustellen, die zunächst an Substanzen der aromatischen Reihe begonnen wurden. Im Folgenden berichten wir über einige der bis jetzt erhaltenen Resultate.

Es ist seit langem bekannt, daß die Phenylgruppe auf die Doppelbindung einen spezifisch »anziehenden« Einfluß ausübt. So lagern sich z. B. Verbindungen vom Typus $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot R$ in $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot R$ um.

Andererseits hat Klages⁵⁾ festgestellt, daß aromatische Carbinolchloride von der allgemeinen Formel $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CCl(R)(R')$, wo R und R' aliphatische Gruppen sind, bei der Chlorwasserstoff-Abspaltung ungesättigte Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_6H_5 \cdot CH : C(R)(R')$

¹⁾ »Materialien zur Frage über die gegenseitigen Einflüsse der Atome im Molekül«. Diss. 1869.

²⁾ A. 179, 296 [1875]. ³⁾ J. pr. [2] 60, 276 [1899].

⁴⁾ Eine ausführliche Besprechung des vorhandenen Tatsachenmaterials soll später an anderer Stelle gegeben werden.

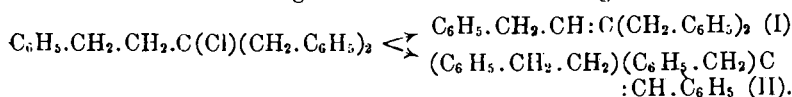
⁵⁾ B. 37, 1447, 1721, 2301 [1904].

geben, daß also die Phenylgruppe den Wasserstoff des benachbarten Methylens stärker auflockert, als die aliphatischen Reste.

Dieser starke, auflockernde Einfluß macht sich auch dann geltend, wenn das Phenyl von dem betreffenden Methylene durch ein zweites Kohlenstoffatom getrennt ist: Carbinolchloride von der allgemeinen Formel $C_6H_5.CH_2.CH_2.CCl(R)(R')$ spalten Chlorwasserstoff in der Richtung zum Benzolkern ab, geben also Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_6H_5.CH_2.CH:C(R)(R')$.

Es interessierte uns deshalb festzustellen, wie sich ein Carbinolchlorid verhalten wird, welches die Gruppen $C_6H_5.CH_2.CH_2.$ und $C_6H_5.CH_2.$ gleichzeitig enthält.

Als ersten Repräsentanten haben wir das Phenäthyl-dibenzyl-carbinolchlorid untersucht, das bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff die beiden folgenden Kohlenwasserstoffe geben konnte:



Wir haben die Chlorwasserstoff-Abspaltung aus dem obigen Chlorid durch Erhitzen mit Pyridin ausgeführt und die Konstitution des dabei erhaltenen Kohlenwasserstoffs durch Oxydation mit Ozon festgestellt. Als Spaltungsprodukt haben wir dabei Benzaldehyd erhalten, wodurch die Formel (II) als bewiesen gelten kann. In dem vorliegenden Falle übt also das am nächsten stehende Phenyl den stärksten auflockernden Einfluß auf die Wasserstoffatome des Methylens aus. Ob man es hier mit einer allgemeinen Regel zu tun hat, soll an einer Reihe analoger Beispiele geprüft werden.

Experimentelles.

Phenäthyl-dibenzyl-carbinol, $C_6H_5.CH_2.CH_2.C(OH)(CH_2.C_6H_5)_2.$

Aus 9.6 g Magnesium (2 At.) und 51 g Benzylchlorid (2 Mol.) wird in der üblichen Weise eine ätherische Lösung von Benzylmagnesiumchlorid dargestellt. Zu dieser läßt man bei Zimmertemperatur 32 g (1 Mol.) Hydrozimsäure-äthylester, verdünnt mit dem gleichen Volumen Äther, langsam zufließen. Es erfolgt eine lebhafte Reaktion, und die magnesiumorganische Verbindung scheidet sich als graue Masse ab. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht und durch Eis und Salzsäure zersetzt. Die abgehobene Ätherschicht hinterläßt nach dem Abdestillieren des Äthers das Carbinol als bald erstarrendes Öl. Letzteres wird auf Ton abgepreßt und aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Kleine, farblose Nadeln. Schmp. 62—63°. Ausbeute 25—27 g.

0.1895 g Sbst.: 0.6093 g CO₂, 0.1272 g H₂O.

C₂₃H₂₁O. Ber. C 87.34, H 7.59.

Gef. » 87.69, » 7.51.

Phenäthyl-dibenzyl-carbinolchlorid,

C₆H₅.CH₂.CH₂.C(Cl)(CH₂.C₆H₅)₂.

Das Carbinol wird in der dreifachen Menge Äther gelöst und unter Eiskühlung trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Man läßt einige Zeit in Eis stehen und verdunstet den Äther. Der krystallinische Rückstand wird auf Ton getrocknet und aus Äther oder Ligroin umkrystallisiert.

Farblose Nadeln; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; etwas schwerer in Ligroin und Äther. Schmp. 108°. Ausbeute gleich der Menge des angewandten Carbinols.

0.1845 g Sbst.: 0.0626 g AgCl.

C₂₃H₂₃Cl. Ber. Cl 10.61. Gef. Cl 10.73.

1-Phenäthyl-1-benzyl-2-phenyl-äthylen,

(C₆H₅.CH₂.CH₂)(C₆H₅.CH₂)C:CH.C₆H₅.

Man löst das Phenäthyl-dibenzyl-carbinolchlorid in der 5-fachen Menge Pyridin und kocht 6 Stunden lang am Rückflußkühler. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle von Pyridin-chlorhydrat aus. Das Gemisch wird mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und das ausgeschiedene Öl ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der ölige Rückstand im Vakuum destilliert. Die Gesamtmenge der Substanz geht konstant bei 245—247° unter 22 mm Druck über. Das ölige Destillat erstarrt nach mehrtägigem Stehen zu einer farblosen Krystallmasse, die bei 57—58° schmilzt. Umkrystallisieren aus Methylalkohol ändert den Schmelzpunkt nicht. Durch langsame Krystallisation aus Methylalkohol erhält man schöne, farblose, sternförmig gruppierte Nadelchen. Der Kohlenwasserstoff löst sich leicht in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0.1324 g Sbst.: 0.4507 g CO₂ 0.0902 g H₂O.

C₂₃H₂₂. Ber. C 92.61, H 7.39.

Gef. » 92.84, » 7.62.

Oxydation. 5 g des Kohlenwasserstoffs wurden in 25 ccm Wasser suspendiert und ein ozonisierter Sauerstoffstrom hindurchgeleitet. Die Krystalle schmolzen allmählich zu einem schweren Öl zusammen. Sobald dieses Brom-Chloroform-Lösung nicht mehr momentan entfärbte, wurde die Ozonisierung unterbrochen und das Öl mit

Wasserdampf destilliert. Das ins Destillat übergegangene Öl wurde durch Ausäthern isoliert und konnte durch Geruch, Siedepunkt und Schmelzpunkt des Phenylhydrazons leicht als reiner Benzaldehyd identifiziert werden. Dessen Auftreten sowie das Fehlen von Phenylacetaldehyd unter den Spaltungsprodukten beweist, daß dem Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{22}$ tatsächlich die oben angegebene Konstitution (II) zukommt.

Genf, 14. März 1912.

115. A. Werner:

Über Spiegelbildisomerie bei Chromverbindungen. II.

(Eingegangen am 18. März 1912.)

In der ersten Mitteilung über Spiegelbildisomerie bei Chromverbindungen¹⁾ ist die Spaltung der 1.2-Dichloro-di-äthylendiamin-chromsalze in die aktiven Komponenten beschrieben worden. Um die Frage zu beantworten, welchen Einfluß die Natur des Zentralatoms auf das optische Drehungsvermögen ausübt, erschien es wünschenswert, noch einige andere der beim Kobalt in aktiver Form erhaltenen Verbindungstypen auch beim Chrom in die Spiegelbildisomeren zu spalten. Diesbezügliche Versuche haben wir zunächst mit den von P. Pfeiffer²⁾ zuerst dargestellten Tri-äthylendiamin-chromsalzen durchgeführt. Die Spaltungsversuche mit den Tartraten, Chlorid- und Bromidtartraten, den Bromcamphersulfonaten und den Camphersulfonaten waren erfolglos, weil die Tri-äthylendiamin-chromsalze in wäßriger Lösung so empfindlich sind, daß sie sich beim Eindampfen ihrer Lösungen verändern. In der Regel verfärbten sich die Lösungen von gelb nach violett, und aus diesen läßt sich in den meisten Fällen kein Tri-äthylendiamin-chromsalz mehr gewinnen. Auch beim Versetzen der konzentrierten, wäßrigen Lösungen der leicht löslichen Tri-äthylendiamin-chromsalze mit den Ammoniumsalzen der oben erwähnten aktiven Säuren konnten keine schwerlöslichen Salze der aktiven Komponenten abgeschieden werden. Schließlich wurde aber im Nitrocampher eine Verbindung aufgefunden, die auch in Fällen, in denen andere aktive Säuren zu keinem Resultat führen, die Spaltung ermöglicht. Da die Salze des Nitrocamphers der Konstitution

$$C_8H_{14} \begin{cases} \text{CO} \\ \text{C:NO}_2R \end{cases} \text{ entsprechen, so werden wir sie im Folgenden als campher-nitronsaure Salze respektive Camphernitronate bezeichnen.}$$

¹⁾ B. 44, 3132 [1911]. ²⁾ Z. a. Ch. 24, 296 [1900]; B. 37, 4277 [1904].